



**ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2013108764/02, 27.02.2013

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
27.02.2013

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 27.02.2013

(45) Опубликовано: 20.07.2014 Бюл. № 20

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: JP 54-127823 A, 04.10.1979. RU 2352680 C1, 20.04.2009. RU 2270268 C1, 20.02.2006. RU 2449046 C1, 27.04.2012. EP 1061151 B1, 02.05.2003. FR 2567911 A1, 24.01.1986

Адрес для переписки:

620002, г.Екатеринбург, ул. Мира, 19, УрФУ,
центр интеллектуальной собственности, Маркс
Татьяне Владимировне

(72) Автор(ы):

Мальцева Людмила Алексеевна (RU),
Мальцева Татьяна Викторовна (RU),
Левина Анна Владимировна (RU),
Шарапова Валентина Анатольевна (RU),
Третникова Мария Павловна (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Федеральное государственное автономное
образовательное учреждение высшего
профессионального образования "Уральский
федеральный университет имени первого
Президента России Б.Н. Ельцина" (RU)

(54) АУСТЕНИТНО-ФЕРРИТНАЯ СТАЛЬ С ВЫСОКОЙ ПРОЧНОСТЬЮ

(57) Реферат:

Изобретение относится к области металлургии и может быть использовано для получения высокопрочной теплостойкой проволоки различных типоразмеров и листового материала. Предложенная сталь содержит компоненты в следующем соотношении, мас. %: углерод до 0,03, хром 8,0-16, никель 6-12, молибден 1-5, кобальт 0-1, алюминий 1-5, титан ≤0,3, лантан и иттрий ≤0,05 и железо - остальное. Техническим

результатом изобретения является получение высокопрочного коррозионно-стойкого материала, обладающего после закалки достаточно пластичной двухфазной аустенитно-ферритной структурой, способной подвергаться высоким суммарным обжатиям при холодной пластической деформации и достигать высоких прочностных и упругих свойств после деформационного старения. 1 табл., 1 пр.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(19) **RU** (11) **2 522 914** (13) **C1**

(51) Int. Cl.

C22C 38/52 (2006.01)

C22C 38/50 (2006.01)

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21)(22) Application: 2013108764/02, 27.02.2013

(24) Effective date for property rights:
27.02.2013

Priority:

(22) Date of filing: 27.02.2013

(45) Date of publication: 20.07.2014 Bull. № 20

Mail address:

620002, g.Ekaterinburg, ul. Mira, 19, UrFU, tsentr
intellektual'noj sobstvennosti, Marks Tat'jane
Vladimirovne

(72) Inventor(s):

Mal'tseva Ljudmila Alekseevna (RU),
Mal'tseva Tat'jana Viktorovna (RU),
Levina Anna Vladimirovna (RU),
Sharapova Valentina Anatol'evna (RU),
Tretnikova Marija Pavlovna (RU)

(73) Proprietor(s):

Federal'noe gosudarstvennoe avtonomnoe
obrazovatel'noe uchrezhdenie vysshego
professional'nogo obrazovanija "Ural'skij
federal'nyj universitet imeni pervogo Prezidenta
Rossii B.N. El'tsina" (RU)

(54) **AUSTENITE-FERRITE HIGH-STRENGTH STEEL**

(57) Abstract:

FIELD: metallurgy.

SUBSTANCE: proposed steel contains components
in the following ratio in wt %: carbon - up to 0.03,
chromium - 8.0-16, molybdenum - 1-5, cobalt - 0-1,
aluminium - 1-5, titanium - ≤ 0.3 , lanthanum and yttrium

- ≤ 0.05 , iron making the rest.

EFFECT: higher-strength corrosion-proof material
that features sufficient ductile two-phase austenite-fer-
rite structure.

1 tbl, 1 ex

R U 2 5 2 2 9 1 4 C 1

R U 2 5 2 2 9 1 4 C 1

Изобретение относится к области металлургии, т.е. к изысканию сплавов, применяемых в машиностроении для получения высокопрочной теплостойкой проволоки различных типоразмеров (в том числе и микропроволоки) или ленты для различных областей применения.

5 Разработка высокопрочных и теплостойких сталей для упругих элементов, способных надежно противостоять воздействию агрессивных сред, является важной задачей. В настоящее время для изготовления высокопрочной проволоки используются многие типы сплавов: стали мартенситного класса типа 30X13, 40X13; мартенситно-старееющие стали 03X12H8K5M2ЮТ, дисперсионно-твердеющие стали переходного класса и стали 10 аустенитного класса. Все эти стали содержат хрома более 12%, что переводит их в разряд коррозионно-стойких. С учетом специфики функциональных свойств материала для упругих элементов, пружин, игл медицинского назначения применяются стали, отличающиеся повышенным сопротивлением коррозии, хорошей износостойкостью, а также показателями механических свойств (прочностью, пластичностью, упругими 15 характеристиками). Имеющийся большой опыт в создании и использовании подобных материалов свидетельствует, что надлежащий уровень свойств в таких сплавах достигается подбором соответствующего химического состава, а также соответствующей технологической обработкой, включающей операции термической обработки (заковки на исходном или промежуточном размере и старения на готовом изделии) и 20 пластического деформирования (волочения) [1, 2, 3, 4]. Из числа высокопрочных коррозионно-стойких сталей для упругих элементов нашли применение сплавы на Fe-Cr-Ni основе с ГЦК и/или ОЦК твердыми растворами.

Наиболее близкой по составу к исследуемой стали является мартенситно-старееющая сталь 3И 90-ВИ (03X12H8K5M2ТЮ) (авторское свидетельство №850726, БИ №28, 1982 25 г.), которая успешно применяется на многочисленных предприятиях РФ для изготовления стержневого медицинского инструмента (по ТУ 14-136-198-75). При изменении соотношения никеля, а также хрома и алюминия мартенситно-старееющая сталь 3И90-ВИ переходит в аустенитный класс: патенты №2252977 и №2430187 [5, 6]. Основными достоинствами вышеперечисленных сталей аустенитного класса являются 30 хорошая коррозионная стойкость, повышенная пластичность в закаленном состоянии, в результате которой можно проводить холодную пластическую деформацию с большими суммарными деформациями, и повышенная релаксационная стойкость до температур 400-450°C. Однако одним из существенных недостатков закаленных аустенитных сталей как конструкционного материала является относительно низкий 35 предел текучести, что ограничивает возможность их применения в тяжело нагруженных деталях и узлах ответственного назначения.

Техническим результатом изобретения является получение высокопрочного коррозионно-стойкого материала, обладающего после заковки достаточно пластичной двухфазной аустенитно-ферритной структурой, способной подвергаться высоким 40 суммарным обжатиям при холодной пластической деформации и достигать высоких прочностных и упругих свойств после деформационного старения.

В отечественных и зарубежных стандартах коррозионно-стойкие аустенитно-ферритные стали в связи с их специфическими свойствами объединяются в самостоятельный класс. Преимущество сталей этого класса - повышенный предел 45 текучести, по сравнению со сталями аустенитными однофазными, отсутствие склонности к росту зерна при сохранении двухфазной структуры, а также хорошая свариваемость и меньшая склонность к межкристаллитной коррозии при меньшем содержании остродефицитного никеля [7]. Однако существует необходимость обеспечения

оптимального соотношения аустенита и феррита в структуре 50:50 (± 5), которое достигается введением феррито- и аустенитообразующих элементов в определенном соотношении [8].

Известны аналоги изобретения [9-11], позволяющие получить высокопрочную коррозионно-стойкую двухфазную сталь.

Прототипом изобретения [12] выбрана аустенитно-ферритная нержавеющая сталь, которая содержит, мас. %: углерод $\geq 0,03$; марганец не более 2,0; хром 20-26; никель 4,5-7,0; молибден 0-3,5; азот 0,08-0,2; кремний 2,0-3,5; медь не более 3,5; серу $\leq 0,02$; фосфор не более 0,03; другие элементы, за исключением железа, и нежелательные примеси 1,0 и железо - остальное. Добавление кремния в состав повышает ковкость, а также механические характеристики $\sigma_{0,2}$ и HR в состоянии резкого охлаждения, при этом $\sigma_{0,2} \geq 560$ МПа, когда $Si \geq 2,3\%$.

Данная аустенитно-ферритная сталь позволяет получать как методами горячей, так и холодной обработки давлением проволоку, прутки или листы для обычных условий поставки. Сталь-прототип по сравнению с предложенной сталью имеет следующий существенный недостаток: она обладает недостаточно высокими прочностными свойствами.

Поставленная задача достигается тем, что предложенная коррозионно-стойкая аустенитно-ферритная сталь, содержащая углерод, хром, никель, титан и железо, дополнительно содержит молибден, алюминий, лантан + иттрий и, возможно, небольшое количество кобальта при следующем соотношении компонентов: углерод до 0,03 % хром 8,0-16 %, никель 6-12 %, молибден 1-5 %, кобальт 0-1 %, алюминий 1-5 %, титан $\geq 0,3$ %, лантан + иттрий $\geq 0,05$ и железо - остальное.

Углерод в сталь специально не вводится, он является вредной примесью, и содержание углерода в стали не должно превышать 0,03 % для обеспечения высокой пластичности.

При содержании хрома менее 8,0 % не обеспечиваются коррозионные свойства нержавеющей стали. При высоком содержании хрома в структуре (более 16 %) стали появляется σ -фаза, которая приводит к снижению механических свойств стали, поэтому содержание хрома ограничивается 10-16%.

Содержание никеля в количестве 6-12 мас. % обеспечивает необходимую устойчивость аустенита и пластичность стали в упрочненном состоянии. Никель также повышает коррозионную стойкость в слабоокисляющихся или неокисляющихся растворах химических веществ.

Введение молибдена повышает прочность, релаксационную стойкость, способствует повышению коррозионной стойкости [13] и устраняет тепловую хрупкость. Молибден по отношению к железу является поверхностно-активным. Он снижает подвижность атомов вдоль границ и тем самым снижает вероятность образования сегрегаций вдоль зерен, следовательно, молибден является необходимым элементом для коррозионно-стойкой высокопрочной и теплостойкой стали.

Известно [14] положительно влияет на свойства сталей комплексное легирование молибденом и кобальтом. Влияние кобальта обусловлено тем, что он уменьшает растворимость молибдена в α -железе и тем самым увеличивает объемную долю фаз, содержащих молибден, в результате повышаются прочностные свойства. Кобальт также повышает предел текучести [15]. Наряду с такими полезными свойствами кобальт еще является единственным элементом, не снижающим критических точек M_H и M_K стали. Однако ввиду того, что кобальт является дорогостоящим и остродефицитным элементом, количество его было ограничено до 1,0 %.

Титан же в состав исследуемой стали вводится в количестве до 0,3%, чтобы связать весь оставшийся углерод, а также и присутствующие примеси азота в карбонитрид.

Лантан и иттрий вводятся в сталь с целью измельчения зерна.

Алюминий является в несколько раз более сильным ферритообразователем, чем хром. Поэтому при увеличении содержания алюминия от 1 до 5% содержание хрома в аустенитно-ферритной стали по сравнению с прототипом может быть понижено. Кроме того, алюминий в исследуемой стали выделяется из ОЦК-твердого раствора, входит в состав упрочняющей фазы при старении (Fe, Ni, Al) (показано результатами ранее проведенного исследования), так что его введение является вполне оправданным.

Относительный вклад каждого элемента в установление структуры определяется никелевым и хромовым эквивалентом по следующим формулам [16]:

$\% \text{Ni-эквивалента} = \% \text{Ni} + \% \text{Co} + 30(\% \text{C}) + 25(\% \text{N}) + 0,5(\% \text{Mn}) + 0,3(\% \text{Cu});$

$\% \text{Cr-эквивалента} = \% \text{Cr} + 2(\% \text{Si}) + 1,5(\% \text{Mo}) + 5(\% \text{V}) + 5,5(\% \text{Al}) + 1,5(\% \text{Nb}) + 1,75(\% \text{Ti}) + 0,75(\% \text{W}).$

Определенное соотношение содержания в стали хрома и никеля, а также ферритообразующих (Mo, Al, Ti) и аустенитообразующих (C, Co) легирующих элементов обеспечивает достижение оптимальной устойчивости аустенита. При отклонении от этого соотношения аустенит стали оказывается либо слишком неустойчивым, и тогда сталь после закалки содержит мартенсит, что приводит к снижению пластичности, либо слишком устойчивым, и тогда при холодной деформации возникает мало мартенситодеформации и не достигается высокая прочность [17].

Целью предложенного изобретения является получение высокопрочного коррозионно-стойкого материала, обладающего после закалки от 1000°C достаточно пластичной двухфазной аустенитно-ферритной структурой, способной подвергаться высоким суммарным степеням обжатия при холодной пластической деформации, достигая высокого уровня прочностных и упругих свойств как при деформации (в результате мартенситного превращения), так и после окончательного старения при 500°C, 1 час. Особенностью предлагаемой стали является относительно небольшая склонность к закалочному старению.

Пример. Образцы из исследуемой стали после выплавки в открытой индукционной печи втягивались в кварцевые трубки диаметром 8 мм, в которых и кристаллизовались. Полученные прутки подвергались гомогенизационному отжигу при температуре 1150°C в течение 6 часов. На полученных образцах было проведено изучение влияния температуры нагрева под закалку на механические свойства исследуемой стали. Образцы подвергались нагреву в интервале 800-1200°C с выдержкой 15 мин и с последующим охлаждением в воде. Микроструктурные исследования показали, что соотношение аустенита и δ-феррита 50:50 сохраняется при нагреве в интервале температур 950-1100°C. Повышение температуры нагрева под закалку приводит к увеличению количества δ-феррита. При понижении температуры нагрева под закалку до 800-850°C наблюдается некоторое повышение прочностных свойств и понижение пластических свойств, что связано с протеканием высокотемпературного старения в аустенитной матрице (по данным микрорентгеноструктурного анализа выделяется фаза Лавеса сложного состава). Поэтому температурой нагрева под закалку принята температура 1000-1050°C. После шлифовки, которую на прутках проводили с целью удаления поверхностных дефектов, закалки от 1000-1050°C с последующим охлаждением в воде и подготовки поверхности к волочению проводили холодную пластическую деформацию (волочением) заготовок по маршруту с Ø7,8 мм до Ø1,0 мм. По маршруту волочения были отобраны образцы для исследования механических, физических свойств и

микроструктуры. Следует отметить достаточно высокую пластичность и технологичность исследуемой аустенитно-ферритной стали 03X13H9M2Ю2Т, которую удалось продеформировать до Ø2,5 мм практически без существенного понижения пластичности. Подобное поведение стали с гетерогенной структурой объясняется протеканием $\gamma \rightarrow \alpha$ превращения в аустенитной фазе и сопутствующим этому превращению ТРИП-эффектом. Процессы старения изучали как на закаленных, так и продеформированных образцах. Как показали результаты рентгеноструктурного анализа, охрупчивания, свойственного аустенитно-ферритным сталям в интервале температур 800-950°C, не наблюдалось, так как алюминий приводит к подавлению выделения σ -фазы [18].

Упрочнение, получаемое при старении закаленных образцов в интервале 450-500°C, происходит за счет выделения из ОЦК-фазы (δ -феррита) интерметаллидной фазы NiAl, что приводит к некоторому повышению прочностных свойств, т.к. доля δ -феррита составляет 50%. Упрочнение, получаемое при старении деформированной структуры, приводит к более существенному (дополнительному) повышению прочностных свойств при старении, т.к. наблюдается распад 100 % ОЦК-фазы (δ -феррита и мартенсита деформации), с выделением той же интерметаллидной фазы NiAl.

Результаты механических испытаний приведены в табл.1.

Закалка от 1000°C, 15 мин				Закалка от 1000°C, 15 мин + старение 500°C, 1 час			Деформация 88%			Деформация 88% + старение 500°C, 1 час		
σ_B , МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	Ψ , %	δ , %	σ_B , МПа	Ψ , %	δ , %	σ_B , МПа	Ψ , %	δ , %	σ_B , МПа	Ψ , %	δ , %
980	580	62	14,5	1050	51	10	1640	48	4	2300	31,5	1,5

Таким образом, предлагаемую сталь целесообразно использовать в состоянии закалка + деформация + старение, после которого удалось получить высокий комплекс прочностных свойств при сохранении достаточного запаса пластичности, что дает возможность использования исследуемой стали в качестве материала для высокопрочных коррозионно-стойких и теплостойких деталей для приборостроения и точного машиностроения.

Список использованной литературы

1. Грачев С.В., Бараз В.Р. Теплостойкие и коррозионно-стойкие пружинные стали. М.: Металлургия, 1989, с.143.

2. Мальцева Л.А., Завалишин В.А., Михайлов С.Б., Озерец Н.Н., Мальцева Т.В., Шарапова В.А... Свойства метастабильной стали 03X14H11K5M2ЮТ после термомеханической обработки // МиТОМ, 2009. №11 (653). С.45-50.

3. Грачев С.В., Мальцева Л.А., Мальцева Т.В. Аустенитно-ферритная коррозионно-стойкая сталь для высокопрочной проволоки // МиТОМ. 2000. №11. С.6-9.

4. Авторское свидетельство №850726, БИ №28, 1982 г. Мартенситно-стареющая сталь.

5. Патент РФ №2252977. Бюл. №15 от 27.05.2005. Высокопрочная коррозионно-стойкая аустенитная сталь.

6. Патент РФ №2430187. Бюл. №27 от 27.09.2011. Коррозионно-стойкая аустенитная сталь.

7. Вороненко Б.И. Современные коррозионно-стойкие аустенитно-ферритные стали (обзор) // МиТОМ. 1997. №10. С.20-29.

8. Заявка №1459915, публ. 31 декабря 1976 г., №4579. Великобритания. Кл. МКИ C22C 38/40. Высокопрочная нержавеющая сталь.

9. Заявка №56-25266, публ. 11.06.1981 г., №3-632. Япония. Заявлено 27.05.76 г., №51-

60673. Заявитель Мицубиси сэико К.К. Кл. C22C 38/40. Упрочняемая нержавеющая сталь.

10. Патент №2111283. Франция. Публикация 1972 г., №27 (7.VII), кл. C22C 39/00 // C21D 7/00. Нержавеющая хром-молибден-никель-кобальтовая сталь с повышенной механической прочностью.

11. Моделирование структуры двухфазных низкоуглеродистых хромистых сталей. Золоторевский Н.Ю., Титовец Ю.Ф., Самойлов А.Н., Хриберниг Г., Пихлер А. Металловедение и термическая обработка металлов. 2007. №1. С.16-23.

12. Заявка №2567911, публ. 24.01.86. №4, Франция. Кл. C22C 38/58. Аустенитно-ферритная нержавеющая сталь и изготовленные из нее изделия.

13. Высокопрочные коррозионно-стойкие стали современной авиации/ Под науч. ред. А.Г.Братухина - М.: изд-во МАИ. 2006. - 656 с. с ил.

14. Перкас М.Д., Кардонский В.М. Высокопрочные мартенситно-стареющие стали. М.: Металлургия. 1970. 224 с.

15. Патент №2035524. Россия. Публикация 1995 г., кл. C22C 38/58. Коррозионно-стойкая сталь.

16. Schneider H. Investment Casting of High-hot- strength 12-per-cent.Chrome Steel// Foundry Trade J. 1960. V.108. P.62-563.

17. Гольдштейн М.И., Грачев С.В., Векслер Ю.Г. Специальные стали. Изд. 2, перераб. и доп. 1999. 408 с.

18. Гуляев А.П., Жадан Т.А. Новые низколегированные нержавеющие стали. М.: Машиностроение, 1972. С.104.

Формула изобретения

Коррозионно-стойкая аустенитно-ферритная сталь, содержащая углерод, хром, никель, титан и железо, отличающаяся тем, что она дополнительно содержит молибден, алюминий, лантан, иттрий и кобальт при следующем соотношении компонентов, мас. %:

Углерод	≤0,03
Хром	8-16
Никель	6-12
Молибден	1,0-5,0
Титан	≤0,3
Кобальт	≤1,0
Алюминий	1,0-5,0
Лантан и иттрий	≤0,05
Железо	остальное